

L1 ANSWER 1 OF 8 WPIX COPYRIGHT 2001 DERWENT INFORMATION LTD  
AN 1999-511685 [43] WPIX  
DNC C1999-149946  
TI Desiccant composition used for domestic and businesses - includes powder or granular form of deliquescent mineral salt and water soluble cross-linked non-ionic ethylene along with suitable additives.  
DC A14 A17 A97 J01  
PA (SANN) SANYO CHEM IND LTD  
CYC 1  
PI JP 11221428 A 19990817 (199943)\* 8p B01D053-28 <--  
ADT JP 11221428 A JP 1998-41156 19980206  
PRAI JP 1998-41156 19980206  
IC ICM B01D053-28  
ICS B01J020-26  
AB JP 11221428 A UPAB: 19991020  
NOVELTY - 10-90 wt.% of mineral salt powder or granule and 90-10 wt.% of non-ionic, unsaturated water soluble ethylene monomer carrying out hydrophilic cross-linking to form polymer are present in the desiccant along with some additives when need arises.  
USE - Used for dehydration of water components in general home use such as closet, wardrobe, kitchen, dining room, warehouse and in solvent or gasoline etc., and for business use.  
ADVANTAGE - Contamination of exterior is prevented and quick absorption is favoured. Can be maintained stably from initial to final stage.  
Dwg.0/0  
FS CPI  
FA AB  
MC CPI: A12-W12; J01-E01

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-221428

(43) 公開日 平成11年(1999) 8月17日

(51) Int. Cl. °	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B01D 53/28			B01D 53/28	
B01J 20/26			B01J 20/26	A

審査請求 未請求 請求項の数5 F D (全8頁)

(21) 出願番号 特願平10-41156

(22) 出願日 平成10年(1998) 2月6日

(71) 出願人 000002288

三洋化成工業株式会社

京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1

(72) 発明者 住谷 隆

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋  
化成工業株式会社内

(72) 発明者 小池 正実

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋  
化成工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 除湿又は乾燥剤

(57) 【要約】

【課題】 優れた除湿・乾燥性を有し、かつ吸湿した潮解性無機塩類の潮解液が外部へ漏洩しない除湿又は乾燥剤を提供する。

【解決手段】 潮解性無機塩類の粉末および／または粒状物10～90質量%と、ノニオン性の水溶性エチレン性不飽和単量体を主体とする親水性架橋重合体90～10質量%からなる除湿又は乾燥剤。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 潮解性無機塩類の粉末および／または粒状物10～90質量%と、ノニオン性の水溶性エチレン性不飽和単量体(A)を主体とする親水性架橋重合体(I)90～10質量%と、必要により他の添加物を配合してなる除湿又は乾燥剤。

【請求項2】 親水性架橋重合体(I)が、ノニオン性の水溶性エチレン性不飽和単量体(A)90～99質量%と、アニオン性の水溶性エチレン性不飽和単量体

(B)1～10質量%、及び(A)と(B)の合計質量に対し0.00001～10質量%の架橋剤(C)からなる架橋重合体である請求項1記載の除湿又は乾燥剤。

【請求項3】 架橋剤(C)がエーテル系の架橋剤である請求項1または2記載の除湿又は乾燥剤。

【請求項4】 ノニオン性の水溶性エチレン性不飽和単量体(A)が(メタ)アクリルアミドであり、アニオン性の水溶性エチレン性不飽和単量体(B)が(メタ)アクリル酸のアルカリ金属中和塩または部分中和塩である請求項1～3のいずれか記載の除湿又は乾燥剤。

【請求項5】 親水性架橋重合体(I)の40%塩化カルシウム水溶液の保水量が15～40g/gである請求項1～4のいずれか記載の除湿又は乾燥剤。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、除湿又は乾燥剤に関する。更に詳しくは、潮解性無機塩類を用いた除湿又は乾燥剤に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来より、家庭用および業務用に各種の除湿又は乾燥剤が幅広く使用されており、かかる目的の除湿又は乾燥剤としては塩化カルシウムや硫酸マグネシウムなどに代表される潮解性の無機塩類が知られている。これら潮解性無機塩類は、通常プラスチックの容器や透湿性フィルム状容器などにいれて使用されているが、優れた吸湿性を有しているものの、多量に水を吸湿すると潮解性無機塩類が液状となるため、プラスチック容器を倒したり、半透膜フィルムなどに圧力がかかったりすると、吸湿した潮解性無機塩類の高濃度水溶液が容器からこぼれたり、しみ出したりして周囲を汚染するなどの問題点があった。かかる問題を、潮解した高濃度塩類水溶液の増粘やゲル化により解決する方法としては、①ポリビニルアルコールやポリアクリル酸Na、アルギン酸Naなど水溶性高分子を潮解性無機塩類と混合した除湿剤(特公昭60-28531号公報)②ポリアクリルアミド系高分子と潮解性無機塩類を配合した除湿又は乾燥剤(特開昭63-252524号公報)、③カチオン系の吸水性樹脂と潮解性無機塩類を混合した吸湿性組成物(特開平4-78415号公報)などが提案されている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、①の方法に使用されているアニオン系の水溶性高分子であるポリアクリル酸Naやアルギン酸Naは、代表的な潮解性塩類である塩化カルシウムや硫酸マグネシウムの様な多価金属塩を多量に含む水溶液中では、殆ど増粘・膨潤しないため添加しても殆ど効果が見られない。また、①や②の方法で使用されている水溶性のポリビニルアルコールやアクリルアミド系高分子は、初期の増粘・膨潤速度が極めて遅く、増粘するまでに長時間を要する問題点があるばかりか、水溶性高分子を使用しており増粘しても流動性があるため、吸湿した潮解性無機塩類の高濃度水溶液が容器からこぼれたり、しみ出したりするのを完全には防止できないなどの問題点があった。③の方法に関しては、カチオン系の吸水性樹脂は、高濃度多価金属塩水中でも比較的高い吸収量を示すため、除湿又は乾燥剤の使用初期には比較的良好な結果を与えるものの、カチオン系の高分子は対イオンがはずれ易いため長期的にはゲルが不安定である。また、家庭用などの除湿又は乾燥剤は、使用後に通常の可燃ゴミ等として廃棄されることが一般的であるが、カチオン系吸水性樹脂は、対イオンとして塩素などのハロゲンを持っている場合が多く、ゴミ焼却場で焼却された場合ダイオキシン等の発生の原因となる揮発性ハロゲンを発生させる可能性が高いため、環境問題の観点からもカチオン系吸水性樹脂を除湿又は乾燥剤と使用することは問題がある。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記状況に鑑み鋭意検討した結果、潮解性無機塩類とノニオン系の架橋重合体なる乾燥除湿剤は、潮解性塩類の高濃度水溶液でも素早く吸収して固状ゲルとなり、また長期間にわたって安定した固状ゲルを維持するため、使用初期から使用末期に渡り、上記潮解性塩類水溶液のこぼれやシミ出しの問題が全く起こらず、更に焼却時にもダイオキシンなどの発生の原因となる揮発性ハロゲンの発生が全くないことを見出し本発明に到達した。

【0005】すなわち本発明は、潮解性無機塩類の粉末および／または粒状物10～90質量%と、ノニオン性の水溶性エチレン性不飽和単量体(A)を主体とする親水性架橋重合体(I)90～10質量%と、必要により他の添加物を配合してなる除湿又は乾燥剤である。

## 【0006】

【発明の実施の形態】本発明において、潮解性無機塩類の粉末および／または粒状物としては、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、硫酸マグネシウム、硫酸カルシウムなどの粉末および／または粒状物が挙げられる。これらは、無水の塩あるいは結晶水を持った塩でも良い。また、これら数種を併用することもできる。これらのうちで、その吸湿性能およびコストの両面から、塩化カルシウムおよび硫酸マグネシウムが好適に使用することができる。上記の粉末および／または粒状物の粒径として

は、配合方法などにもよるが、好ましくは1~10000 $\mu$ 、より好ましくは10~5000 $\mu$ である。

【0007】本発明に使用する親水性架橋重合体(I)は、ノニオン性の水溶性エチレン性不飽和単量体(A)と、必要によりアニオン性の水溶性エチレン性不飽和単量体(B)とを重合し、かつ架橋して得られるものである。本発明に使用するノニオン性の水溶性エチレン性不飽和単量体(A)としては、例えば、(メタ)アクリルアミド、N-アルキル置換(メタ)アクリルアミド、(N-メチルアクリルアミド、N、N-ジメチルアクリルアミドなど)、N-ビニルアセトアミド、アルキル基の炭素数が2~3個のヒドロキシアルキルモノ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール(Mw:100~4000)モノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコール(Mw:100~4000)モノ(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(Mw:100~4000)モノ(メタ)アクリレートなどを例示することができるが、ノニオン性の水溶性エチレン性不飽和単量体であればいずれでも良い。これらの単量体(A)は、単独で使用しても良いし、必要であれば2種以上を併用使用しても良い。ここで、(メタ)アクリルアミドはアクリルアミドおよび/またはメタアクリルアミドを意味し、以下同様に記載する。これらのノニオン性の水溶性エチレン性不飽和単量体(A)の中で好ましいエチレン性不飽和単量体としては、市場価格が安価でかつ重合性が良好である(メタ)アクリルアミドである。

【0008】本発明に必要により使用するアニオン性の水溶性エチレン性不飽和単量体(B)としては、例えば、(メタ)アクリル酸(アルカリ金属塩)、マレイン酸(アルカリ金属塩)、フマル酸(アルカリ金属塩)、イタコン酸(アルカリ金属塩)、アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸(アルカリ金属塩)、スルホアルキル(メタ)アクリレート、スチレンスルホン酸(アルカリ金属塩)などを例示することができる。ここで、(メタ)アクリル酸(アルカリ金属塩)とは、(メタ)アクリル酸および/または(メタ)アクリル酸のアルカリ金属塩を意味し、以下同様に記載する。アニオン性の水溶性エチレン性不飽和単量体(B)の中で好ましいものとしては、市場価格が安価でかつ重合性が良好である(メタ)アクリル酸アルカリ金属塩及びその部分中和塩を挙げることができる。

【0009】水溶性エチレン性不飽和単量体中の(A)と(B)の質量比は、通常(A)/(B)=80~100/20~0であり、好ましくは(A)/(B)=90~99/10~1、更に好ましくは(A)/(B)=95~99/1~5である。(B)の比率が20質量%を越えると、生成した吸水性樹脂のアニオン性が強くなりすぎて、潮解性無機塩類の高濃度水溶液の吸収量が低下するので好ましくない。潮解性無機塩類の種類、潮解性

無機塩類と親水性架橋重合体(I)との配合比率、除湿又は乾燥剤の構造などにもよるが、(B)が1~10質量%である方が、潮解性無機塩類の高濃度水溶液に対する親水性架橋重合体(I)の膨潤性が良くなり、吸水速度が速く、また吸収倍率も高くなるので好ましい。

【0010】本発明において、アニオン性の水溶性エチレン性不飽和単量体(B)単位の中和度は、好ましくは60~100モル%、更に好ましくは、70~100モル%である。中和度が、60モル%以上であると、アニオンが十分に解離し、吸収量及び吸収速度が増加する。

(B)の中和は、アルカリ金属塩(水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムなど)を添加することにより行われる。(B)の中和は、重合前のエチレン性不飽和単量体段階で中和するか、あるいは重合後の含水ゲルにアルカリ金属の水酸化物を添加することによって行ってもよい。

【0011】本発明において、親水性架橋重合体(I)を得るために、ノニオン性の水溶性エチレン性不飽和単量体(A)と必要によりアニオン性の水溶性エチレン性不飽和単量体(B)との(共)重合を行うに際し、必要により、他のモノエチレン性不飽和単量体を、(A)と(B)の合計質量に対して10質量%を越えない範囲で共重合しても良い。この様な、モノエチレン性不飽和単量体としては、(メタ)アルキルアクリレート、酢酸ビニルなどを例示することができるが、(A)及び(B)と共重合可能なエチレン性不飽和単量体であれば何ら限定されるものではない。これらのエチレン性不飽和単量体は、所定量の範囲で2種以上を併用使用しても良い。

【0012】本発明において、ノニオン性の水溶性エチレン性不飽和単量体(A)と必要によりアニオン性の水溶性エチレン性不飽和単量体(B)とを重合し、任意の段階で架橋剤(C)を添加し親水性架橋重合体(I)を作成する。

【0013】架橋剤(C)の添加方法は、分子内に2重結合を2個以上有する重合性の架橋剤(C1)を重合時に添加し、ノニオン性の水溶性エチレン性不飽和単量体(A)、必要により添加するアニオン性の水溶性エチレン性不飽和単量体(B)と共重合するか、あるいは使用した水溶性エチレン性不飽和単量体の官能基と反応する官能基を2個以上有する反応性の架橋剤(C2)を重合時および/または重合後に添加して架橋させる。また、水溶性エチレン性不飽和単量体の官能基と反応する官能基を少なくとも1個と、重合性2重結合を少なくとも1個有する架橋剤(C3)を重合時に添加して用いてもよい。架橋剤(C)の添加量は、必要とする除湿又は乾燥剤の吸収量及保水量、使用する架橋剤の種類にもよるが、好ましくは0.00001~10質量%、更に好ましくは0.001~5質量%である。添加量が、0.00001質量%未満では、ゲル弾性が低すぎる場合があり、一方10質量%を越えると架橋密度が高くなりすぎ

て吸収量、保水量が低下する場合がある。

【0014】架橋剤(C)を使用する場合、重合性の架橋剤(C1)としては、分子内に2重結合を2個以上有し、使用するノニオン性の水溶性エチレン性不飽和単量体(A)と必要により使用するアニオン性の水溶性エチレン性不飽和単量体(B)と共重合可能な架橋剤であれば特に限定なく、例えばN, N'-メチレンビスアクリルアミド、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、グリセリンジアリルエーテル、グリセリントリアリルエーテル、トリメチロールプロパンジアリルエーテル、トリメチロールプロパントリアリルエーテル、ペンタエリスリトールジアリルエーテル、ペンタエリスリトールトリアリルエーテル、ペンタエリスリトールテトラアリルエーテルなどを例示することができる。これら(C1)は、2種以上を併用使用しても良い。

【0015】本発明に使用する水溶性エチレン性不飽和単量体(A)、(B)と反応する官能基を2個以上有する反応性の架橋剤(C2)としては、重合する(A)、(B)の種類にもよるが、例えば、エチレングリコールジグリシジルエーテルなどに代表される多価グリシジル化合物、MDIなどに代表される多価イソシアネート化合物、エチレンジアミンなどに代表される多価アミン化合物、グリセリンなどに代表される多価アルコール化合物などを例示することができる。水溶性エチレン性不飽和単量体の官能基と反応する官能基を少なくとも1個と、重合性2重結合を少なくとも1個有する架橋剤(C3)としては、重合する(A)、(B)の種類にもよるが、例えばN-メチロール(メタ)アクリルアミド、グルシジル(メタ)アクリレート、エチレングリコールモノグリシジルモノアクリレートなどが挙げられる。これらの反応性架橋剤(C2及びC3)を使用した場合は、架橋剤添加後、任意の段階で、通常100℃以上、好ましくは120℃以上に加熱し架橋反応を進行させるのが一般的である。また、これら反応性架橋剤は、所定量の範囲で2種以上、更には重合性架橋剤(C1)と併用使用しても良い。

【0016】これら架橋剤(C)の中で、グリセリンジアリルエーテル、グリセリントリアリルエーテル、トリメチロールプロパンジアリルエーテル、トリメチロールプロパントリアリルエーテル、ペンタエリスリトールジアリルエーテル、ペンタエリスリトールトリアリルエーテル、ペンタエリスリトールテトラアリルエーテルなどに代表される、エステル結合やアミド結合を有しないエーテル系の架橋剤は、pHが多少高くなっても、他の架橋剤に比べ架橋構造が加水分解を受けづらいため、潮解

性無機塩類の代表例である塩化カルシウム高濃度水溶液の様な多少pHの高い水溶液を吸収して、夏場の様な比較的高温となっても長期にわたって安定なゲル状を呈するため、好ましく使用することができる。これらの中で、ペンタエリスリトールトリアリルエーテルは、分子内に水酸基を持ち親水性が高くかつ官能基数が3個あるため、水溶性エチレン性不飽和単量体(A)、(B)との共重合性が良く、架橋構造がより安定化されるため更に好ましい。

【0017】本発明において、水溶性エチレン性不飽和単量体(A)と必要により(B)を重合する方法は、通常の方法で良く、例えばラジカル重合開始剤を用いて重合する方法、放射線、紫外線、電子線などを照射する方法があげられる。ラジカル重合開始剤を用いる方法において、この開始剤としてはアゾ化合物「4,4'-アゾビス(4-シアノバレリクアシッド)、2,2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ハイドロクロライドなど」、無機過酸化物「過酸化水素、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウムなど」、有機過酸化物「ジ-tert-ブチルパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイドなど」及びレドックス開始剤「アルカリ金属塩の亜硫酸塩もしくは重亜硫酸塩、亜硫酸アンモニウム、重亜硫酸アンモニウム、L-アスコルビン酸などの還元剤とアルカリ金属塩の過硫酸塩、過硫酸アンモニウム、過酸化水素水などの過酸化物の組み合わせ」及びこれらの2種類以上があげられる。

【0018】この開始剤を用いて重合させる方法は特に限定されず、例えば重合温度は使用する開始剤の種類によっても異なるが、好ましくは-10℃~100℃、更に好ましくは分子量をのぼすために-10℃~80℃である。開始剤の量に関しても、特に限定はないが、エチレン性不飽和単量体の合計質量に対して、好ましくは0.000001~3.0%、更に好ましくは0.000001~0.5%である。重合時の溶媒は、連鎖移動の少ない水を使用して通常水溶液重合で行われるが、エチレン性不飽和単量体の水溶液を必要により分散剤の存在下、疎水性溶媒(例えばヘキサン、トルエン、キシレンなど)中に分散・懸濁するいわゆる逆相懸濁重合も好適に使用することができる。重合時のエチレン性不飽和単量体濃度である重合濃度は、好ましくは10~60質量%、更に好ましくは20~50質量%である。重合濃度が10~60%では、分子量が上がり易くまた効率的であり、また重合温度などもコントロールし易くなる。

【0019】本発明において、水溶液重合又は逆相懸濁重合により重合体の含水ゲルを得た場合、必要により乾燥する。乾燥方法は通常の方法で良く、例えば水溶液重合の場合は、重合ゲルを細分化した後、透気乾燥(バンド乾燥など)や通気乾燥(循環乾燥など)、接触乾燥

(ドラムドライヤー乾燥など)を行う方法、逆相懸濁重合の場合は、固液分離後、減圧乾燥や通気乾燥を行う方法などを例示することができる。

【0020】このようにして得られた架橋重合体重合体の乾燥物は、必要により粉碎して粉末化する。粉碎方法は、通常の方法でよく、例えば衝撃粉碎機(ピンミル、カッターミル、スキレルミル、ACMパルペライザー、遠心粉碎機など)や空気粉碎(ジェット粉碎機など)で行うことができる。粉碎する粒径は、使用する目的・方法によっても異なるが、好ましくは平均粒径で10~2000ミクロン、更に好ましくは、50~1000ミクロンである。平均粒径が2000ミクロンを以下であると、親水性架橋重合体(I)の吸水速度が速くなって除湿又は乾燥剤のゲル化までの時間が速くなり、また、平均粒径が10ミクロン以上では、親水性架橋重合体(I)がママコの生成しにくくなるため同様にゲル化までの時間が速くなる。

【0021】本発明の除湿又は乾燥剤に配合する親水性架橋重合体(I)の吸収量は、配合する潮解性無機塩類・配合比率などにより種々異なるが、好ましくは、40%塩化カルシウム水溶液での保水量が、10~50g/g、さらに好ましくは15~40g/gとなる様に調整する。40%塩化カルシウム水溶液に保水量が10g/g未満では、保水量が低すぎて、吸湿により潮解した潮解性無機塩類の水溶液の一部が流動化したり、除湿又は乾燥剤に圧力がかかった場合に、潮解性無機塩類水溶液がしみだしたりする場合がある。一方、保水量が50g/gを越えると架橋密度が少なくなりすぎて、架橋重合体中の水溶性ポリマーの比率が多くなりすぎて、潮解性無機塩類の高濃度水溶液の流動化を完全に防止することができなくなる場合がある。

【0022】この様にして得た親水性架橋重合体(I)と潮解性無機塩類の粉末および/または粒状物を配合して、本発明の除湿又は乾燥剤を作成する。本発明において、潮解性無機塩類/親水性架橋重合体(I)の配合質量%は、通常10~90/90~10、好ましくは50~80/50~20である。潮解性無機塩類の配合比率が90質量%を越えると、潮解性無機塩類が吸湿して液状化するのを防止することが困難となり、一方架橋重合体(I)の比率が多すぎると除湿・乾燥効果が弱くなる。

【0023】本発明において、潮解性無機塩類と親水性架橋重合体(I)を配合するのに際し、必要により他の添加物を添加しても良い。添加物としては、例えばシリカゲル、ゼオライト、パーライト、ベントナイト、パーミュキュライト、活性炭などを例示することができるが、除湿又は乾燥剤の機能を妨害しないものであれば、特に限定されるものではない。また、使用量も機能を妨害しない範囲であれば特に限定されないが、潮解性無機塩類と親水性架橋重合体(I)の合計質量に対し10質

量%以下が好ましい。これらの添加物は2種以上を併用添加しても良い。

【0024】本発明において、潮解性無機塩類、親水性架橋重合体(I)、必要により他の添加物を配合する方法は特に限定はなく、例えば、コンカルブレンダー、V型混合機、ナウターミキサーなどの混合機を用いて予めブレンドする方法、除湿又は乾燥剤の容器とする透湿性フィルムやプラスチックの中に所定量の潮解性無機塩類、架橋重合体(I)、他の添加物を別々に挿入する方法などを例示することができる。

【0025】本発明の除湿又は乾燥剤の使用形態については、特に限定はなく、例えば透湿性フィルム容器などの様に湿気などの気体は通過するが、粉末や液体は通過しない容器に除湿又は乾燥剤組成物を内包して除湿又は乾燥剤としたり、プラスチック容器に除湿又は乾燥剤組成物を入れ、透湿性フィルムや不織布などで開口部をシールするなどの方法を例示することができる。尚、透湿性フィルムとしては、公知のフィルムで良く、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリエステル、ポリアミドなどに代表される熱可塑性樹脂に0.1~20μm程度の微細な無機充填剤を配合し延伸した多孔シートなどが好適に使用することができる。また、透湿性フィルムの強度アップのために不織布と透湿性フィルムをラミネートしたフィルムなども好適である。また、通常上記透湿性フィルムは透明性が悪く、除湿又は乾燥剤内部の状態を確認しづらいため、除湿又は乾燥剤内部の吸湿状態を観察するために、片面を透湿性フィルムを用いた吸湿層とし、もう一方の面を透明性の高い通常のフィルムを使用しても良い。

【0026】容器を形成する方法についても特に限定はなく、例えば上記シートを袋状に形成する方法、あるいは非透湿性の容器の開口部を上記シートや不織布で接着、融着などの手段により封止する方法などを方法を例示することができる。また、これら透湿性の材料を用いた場合は、透湿性フィルム容器などの外装を更に非透湿性の材料で覆い、除湿又は乾燥剤として使用する際に、非透湿性の外装材料を破るおよび/または取り除くなどの方法により、適宜のタイミングで除湿又は乾燥剤の使用をスタートさせる方が、実際の使用には適している。

【0027】

【実施例】以下、実施例および比較例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。本発明の除湿又は乾燥剤に使用するゲル化剤〔親水性架橋重合体(I)〕及び比較の除湿又は乾燥剤に使用するゲル化剤(水溶性高分子、吸水性樹脂)の40%塩化カルシウム水溶液のゲル化速度、膨潤量及び保水量、ゲル化剤焼却時の揮発性ハロゲン含量、および本発明及び比較の除湿又は乾燥剤の吸湿試験、圧力下でのしみ出し試験を下記の方法で試験した。以下、特に定めな

【0028】40%塩化カルシウム水溶液のゲル化速度：5リットルのビーカーに無水塩化カルシウム200g（試薬、特級）とイオン交換水3000gを入れ、攪拌して40%塩化カルシウム水溶液を調整した。200mlのビーカーにゲル化剤10gを入れ、その上に40%塩化カルシウム水溶液100gを注いで、全体の溶液がゲル化するまでの時間をゲル化速度とした。

40%塩化カルシウム水溶液の膨潤量・保水量：ゲル化剤2.0gを250メッシュのナイロンスクリーンの中に入れ、40%塩化カルシウム水溶液の中に5時間浸せきした後、ナイロンスクリーンを引き上げて30分間水切りして、下式により膨潤量を測定した。

膨潤量(g/g) = (浸漬後のナイロンスクリーン質量 - ナイロンスクリーン質量) / 2

水切りしたナイロンスクリーンを遠心分離器に入れ、200Gの加速度で3分間遠心分離を行った後、下式により保水量を測定した。

保水量(g/g) = (遠心分離後のナイロンスクリーン質量 - ナイロンスクリーン質量) / 2

揮発性ハロゲン含量（吸光光度法）：架橋重合体又はゲル化剤を酸素を満たしたフラスコ内にて燃焼させ、燃焼成分を吸収液（水/メタノール混合溶媒）に吸収させ、吸収液にチオシアン酸水銀（II）溶液及び硫酸鉄（II）アンモニウム溶液を加えて、吸収液中のハロゲン含量を吸光光度法（460nm）により測定し、試料中の揮発性ハロゲン含量（%）を測定した。

【0029】除湿又は乾燥剤の吸湿試験：16cm×11cmの透湿性フィルム（ポーラム、トクソー（株）製、ポアサイズ：5μm、厚み50μmのポリエチレン製フィルム）及び不織布（PP/PEジーズコア）からなるラミネートフィルムと非透湿性フィルム（厚み30μmの透明なPP/PEラミネートフィルム）とを重ね、3辺（各1cm）をヒートシールして片面が透湿性フィルム層からなる袋を作成する。この袋に、無水塩化カルシウム（試薬特級）40gとゲル化剤10gを入れ、袋の上部をヒートシールして除湿又は乾燥剤を作成した。この除湿又は乾燥剤を30℃、湿度90%の恒温恒湿機に入れ除湿又は乾燥剤を吸湿させ、3日後、10日後、30日後の除湿又は乾燥剤組成物の状態を観察した。

しみ出し試験：吸湿試験を行った後の除湿又は乾燥剤を透湿性フィルム面を上にして置き、その上に16cm×11cmに切断した濾紙10枚を重ねた。更に、その上にプラスチック製板（16×11cm、厚み：5mm）を重ね、その上から5kgの重りを乗せ、除湿又は乾燥剤を3分間加圧した。加圧後、濾紙の重量を測定し下式により、除湿又は乾燥剤組成物のしみ出し量を測定した。

しみ出し量(g) = 試験後の濾紙の重量(g) - 試験前の濾紙の重量(g)

【0030】実施例1

5リットルのビーカーに、アクリル酸14.4g（0.2mol）に48%の水酸化ナトリウム水溶液16.5g、50%アクリルアミド水溶液1391.6g（9.8mol）、ペンタエリスリトールトリアリルエーテル0.5g〔ダイソー（株）製〕、水1390gを添加し、5℃に冷却した。この溶液を、断熱重合槽に入れ、窒素を通じて溶液の溶存酸素量を0.1ppmとした後、35%の過酸化水素水0.0005g、L-アスコルビン酸0.00025g及び4,4'-アゾビス（4-シアノバレリクアシッド）0.125gを添加した。約30分後重合が開始し、約5時間後に最高到達温度約75℃に到達して重合が完結して、含水ゲル状の重合物が得られた。このゲルを、ミートチョッパーで細分化した後、バンド乾燥機（透気乾燥機、井上金属株式会社製）を用いて120℃で1時間乾燥し、粉碎して平均粒径500ミクロンのゲル化剤Aを得た。このゲル化剤Aのゲル化速度、膨潤量、保水量及び揮発性ハロゲン含量を測定した。その結果を表-1に示す。得られたゲル化剤Aを使用して、上記試験法に記載した方法で本発明の除湿又は乾燥剤を作成し、吸湿試験及びしみ出し試験を行った。その結果を表-2に示す。

#### 【0031】実施例2

5リットルのビーカーに、市販の2-ヒドロキシエチルアクリレート〔大阪有機化学工業（株）製〕1276.8g（9.6mol）とアクリル酸28.8g（0.4mol）、グリセリンジアルリルエーテル0.3g〔ダイソー（株）製〕、48%の水酸化ナトリウム水溶液32.6g、水3000gを添加し、10℃に冷却した。この溶液を、断熱重合槽に入れ、窒素を通じて溶液の溶存酸素量を0.1ppmとした後、35%の過酸化水素水0.001g、L-アスコルビン酸0.00025g及び4,4'-アゾビス（2-アミノプロパン）ジハイドロクロリド0.0125gを添加した。約30分後重合が開始し、約2時間後に最高到達温度60℃に到達し、この温度で5時間熟成して重合を完結させた。得られた重合体は、含水ゲル状を有していた。この含水ゲルを、ミートチョッパーで細分化し、含水ゲルを120℃で2時間乾燥した後、乾燥物を、凍結粉碎して平均粒径300ミクロンのゲル化剤Bを得た。このゲル化剤Bのゲル化速度、膨潤量、保水量及び揮発性ハロゲン含量を測定した。その結果を表-1に示す。得られたゲル化剤Bを使用して、上記試験法に記載した方法で本発明の除湿又は乾燥剤を作成し、吸湿試験及びしみ出し試験を行った。その結果を表-2に示す。

#### 【0032】実施例3

5リットルのビーカーに、50%アクリルアミド水溶液1420g（10mol）、メチレンビスアクリルアミド0.5g（試薬特級）、水1390gを添加し、5℃に冷却した。この溶液を、断熱重合槽に入れ、窒素を通じて溶液の溶存酸素量を0.1ppmとした後、35%

の過酸化水素水0.0005g、L-アスコルビン酸0.00025g及び4,4'-アゾビス(4-シアノバレリックアシッド)0.125gを添加した。約30分後重合が開始し、約5時間後に最高到達温度約75℃に到達して重合が完結して、含水ゲル状の重合物が得られた。このゲルを、ミートチョッパーで細分化した後、バンド乾燥機(透気乾燥機、井上金属株式会社製)を用いて120℃で1時間乾燥し、粉碎して平均粒径500ミクロンのゲル化剤Cを得た。このゲル化剤Cのゲル化速度、膨潤量、保水量及び揮発性ハロゲン含量を測定した。その結果を表-1に示す。得られたゲル化剤Cを使用して、上記試験法に記載した方法で本発明の除湿又は乾燥剤を作成し、吸湿試験及び沁み出し試験を行った。その結果を表-2に示す。

#### 【0033】比較例1

市販のポリアクリル酸Na〔アロンビスS、日本純薬(株)製〕を比較のゲル化剤イとして用いた。ゲル化剤イのゲル化速度、膨潤量、保水量及び揮発性ハロゲン含量を測定した。その結果を表-1に示す。ゲル化剤イを使用して、上記試験法に記載した方法で比較の除湿又は乾燥剤を作成し、吸湿試験及び沁み出し試験を行った。その結果を表-2に示す。

#### 【0034】比較例2

市販の水溶性ポリアクリルアミド〔サンフロックN-500P、三洋化成工業(株)製〕をゲル化剤ロとして用いた。ゲル化剤ロのゲル化速度、膨潤量、保水量及び揮発性ハロゲン含量を測定した。その結果を表-1に示す。ゲル化剤ロを使用して、上記試験法に記載した方法で比較の除湿又は乾燥剤を作成し、吸湿試験及び沁み出し試験を行った。その結果を表-2に示す。

し試験を行った。その結果を表-2に示す。

#### 【0035】比較例3

市販の水溶性ポリビニルアルコール〔PVA-117、(株)クラレ製〕をゲル化剤ハとして用いた。ゲル化剤ハのゲル化速度、膨潤量、保水量及び揮発性ハロゲン含量を測定した。その結果を表-1に示す。ゲル化剤ハを使用して、上記試験法に記載した方法で比較の除湿又は乾燥剤を作成し、吸湿試験及び沁み出し試験を行った。その結果を表-2に示す。

#### 10 【0036】比較例4

市販のポリアクリル酸Na系吸水性樹脂〔アクアリックCA-W4、(株)日本触媒製〕をゲル化剤ニとして用いた。ゲル化剤ニのゲル化速度、膨潤量、保水量及び揮発性ハロゲン含量を測定した。その結果を表-1に示す。ゲル化剤ニを使用して、上記試験法に記載した方法で比較の除湿又は乾燥剤を作成し、吸湿試験及び沁み出し試験を行った。その結果を表-2に示す。

#### 【0037】比較例5

特開平4-78415号公報の合成例1にしたがって、ポリメタクリロイロキシエチルトリメチルアンモニウムクロリドを主体とするカチオン系の吸水性樹脂を合成し、これをゲル化剤ホとして用いた。ゲル化剤ホのゲル化速度、膨潤量、保水量及び揮発性ハロゲン含量を測定した。その結果を表-1に示す。ゲル化剤ホを使用して、上記試験法に記載した方法で比較の除湿又は乾燥剤を作成し、吸湿試験及び沁み出し試験を行った。その結果を表-2に示す。

#### 【0038】

【表1】

	ゲル化剤	ゲル化速度 (分)	膨潤量 (g/g)	保水量 (g/g)	揮発性 ハロゲン含量 (%)
実施例1	A	0.5	34	32	0
実施例2	B	0.6	30	28	0
実施例3	C	2.4	21	20	0
比較例1	イ	ゲル化 せず	1	1	0
比較例2	ロ	120	28	8	0
比較例3	ハ	180	28	5	0
比較例4	ニ	ゲル化 せず	1	1	0
比較例5	ホ	3.0	25	22	2.6



【0039】

【表2】

	ゲル化剤	乾燥剤組成物の状態			沁み出し量 (g)		
		3日後	10日後	30日後	3日後	10日後	30日後
実施例1	A	ゲル状 固体	ゲル状 固体	ゲル状 固体	0	0	0
実施例2	B	ゲル状 固体	ゲル状 固体	ゲル状 固体	0	0	0
実施例3	C	ゲル状 固体	ゲル状 固体	ゲル状 ～粉状	0	0	0.8
比較例1	イ	液状	液状	液状	10.5	10.3	10.4
比較例2	ロ	高粘度 液状	粉状	粉状	6.5	3.4	3.6
比較例3	ハ	高粘度 液状	高粘度 液状	高粘度 液状	6.2	6.4	6.0
比較例4	ニ	液状	液状	液状	10.2	10.6	10.5
比較例5	ホ	ゲル状 固体	粉状	高粘度 液状	0	3.0	5.8

【0040】表1、表2から、次のことが明らかである。

①実施例1～3で用いたゲル化剤A～Cは、比較例1～4で用いたゲル化剤イ～ホに比較して、高濃度塩化カルシウム水溶液のゲル化速度及び保水量に著しく優れている。

②また、実施例1～3で用いたゲル化剤A～Cは、比較例5で用いたゲル化剤ホに比べ、ゲル化速度及び保水量が同等以上であり、更にゲル化剤を燃焼させた場合でも、ダイオキシンなどの有害物質の発生の原因となる揮発性ハロゲンの発生が全くない。

③実施例1～3の除湿又は乾燥剤は、比較例1～4の除湿又は乾燥剤と比較して、吸湿時に除湿又は乾燥剤組成物がゲル状の固体となるため、除湿又は乾燥剤に圧力をかけても透湿性フィルムなどから吸湿した除湿又は乾燥剤組成物の沁み出すことがない。

④実施例1～2の除湿又は乾燥剤に用いたゲル化剤AおよびBは、エーテル型の架橋剤を使用しており、吸湿した除湿又は乾燥剤組成物が長期的わたって安定なゲル状を呈するため、長期間吸湿後に圧力がかかっても、透湿性フィルムなどからの吸湿した除湿又は乾燥剤組成物の沁み出しが全くない。

【0041】

【発明の効果】本発明の除湿又は乾燥剤は次のような効果を奏する。

①本発明の除湿又は乾燥剤は、ノニオン性の親水性架橋重合体をゲル化剤として使用しているため、多価金属イオン塩による架橋反応が殆ど起こらず、塩化カルシウムや硫酸マグネシウムの様な潮解性無機塩類が吸湿した高濃度水溶液を多量に吸収しゲル状の固体となる。従って、吸湿した除湿又は乾燥剤容器を倒したり、透湿性フィルムなどを利用した除湿又は乾燥剤パックに圧力がかかっても、潮解した塩類の溶液がこぼれたり、沁み出したりしてすることが全くなく、外部を汚染しない。

②吸湿した潮解性無機塩類の高濃度水溶液を素早く吸収し、かつ安定に保持するため、使用初期から末期まで安心して使用することができる。

③親水性架橋重合体(1)が有機性のハロゲンを全く含まないため、使用後の除湿又は乾燥剤組成物を一般の可燃ゴミとして排出しても、焼却時に揮発性ハロゲンなどの環境に悪影響を及ぼす物質が発生しない。

上記効果を奏することから、本発明の除湿又は乾燥剤は、押入、タンス、台所などの一般家庭用、食堂内、倉庫内、あるいは溶媒やガソリン中の水分の脱水用などの業務用の除湿又は乾燥剤として有用である。